

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 1992-288541

DERWENT-WEEK: 200102

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Combustion catalyst system -
comprises series of catalysts including substituted layer
of aluminate with platinum@ or palladium@ in middle
stage

PATENT-ASSIGNEE: KOBE STEEL LTD[KOBM] , OSAKA GAS CO
LTD[OSAG] , TOYO CCI
KK[TOCCN]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0332834 (November 28, 1990)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PAGES | PUB-DATE | MAIN-IPC |
|---------------|-------------|-------------------|----------|
| JP 04197443 A | | July 17, 1992 | N/A |
| 007 | B01J 023/34 | | |
| JP 3119482 B2 | | December 18, 2000 | N/A |
| 007 | B01J 023/40 | | |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO |
|----------------|-------------------|------------|
| JP 04197443A | N/A | |
| 1990JP-0332834 | November 28, 1990 | |
| JP 3119482B2 | N/A | |
| 1990JP-0332834 | November 28, 1990 | |
| JP 3119482B2 | Previous Publ. | JP 4197443 |
| N/A | | |

INT-CL (IPC): B01D053/36, B01J023/34 , B01J023/40 ,
B01J023/64 ,
B01J023/656 , B01J035/02 , F23J015/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04197443A

BASIC-ABSTRACT:

Combustion catalyst system consists of combustion catalysts arranged in series and in which a combustion catalyst contg. at least one of Pd and Pt as an active component is placed in the front stage. A substd. layer aluminate combustion catalyst to which at least one of Pd and Pt is added is placed in the middle stage. A substd. layer aluminate combustion catalyst is placed in the rear stage is new.

Alternative combustion catalyst system is also claimed, which consists of combustion catalysts arranged in series and in which substd. layer aluminate combustion catalysts to which at least one of Pd and Pt is added are placed in the front and middle stages and a substd. layer aluminate combustion catalyst is placed in the rear stage.

ADVANTAGE - The system contains both a combustion catalyst which exhibits good ignitability at low temps. and a combustion catalyst which exhibits high activity at high temps.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/5

TITLE-TERMS: COMBUST CATALYST SYSTEM COMPRISE SERIES
CATALYST SUBSTITUTE LAYER
ALUMINATE PLATINUM@ PALLADIUM@ MIDDLE STAGE

DERWENT-CLASS: H06 J04 J09 Q73

CPI-CODES: H06-C03; J01-E02D; J04-E04; N02-F02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A546 A678 C730 C810 M411 M730 M903 Q421

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-128141

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1992-220897

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-197443

⑬ Int.Cl.⁵B 01 J 23/34
B 01 D 53/36

識別記号

M
C
1 0 4 Z

庁内整理番号

8017-4G
8616-4D
8616-4D※

⑭ 公開 平成4年(1992)7月17日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 燃焼触媒システム

⑯ 特 願 平2-332834

⑰ 出 願 平2(1990)11月28日

⑱ 発 明 者 青 木 守 兵庫県神戸市須磨区横尾2丁目26-16
 ⑱ 発 明 者 桑 原 敏 幸 兵庫県神戸市西区伊川谷町有瀬131-1-415
 ⑱ 発 明 者 貞 森 博 己 大阪府大阪市此花区西島6丁目19番9号 大阪瓦斯株式会社総合研究所内
 ⑲ 出 願 人 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号
 ⑲ 出 願 人 東洋シーシーアイ株式会社 東京都港区赤坂1丁目9番13号
 ⑲ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 小谷 悦 司 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

燃焼触媒システム

2. 特許請求の範囲

1. 複数の燃焼触媒を直列に配した燃焼触媒システムであって、前段にPd、Ptの少なくとも一方を活性成分とする燃焼触媒を配置し、中段にPd、Ptの少なくとも一方を添加した置換型層状アルミネート燃焼触媒を配置し、後段に置換型層状アルミネート燃焼触媒を配置したことを特徴とする燃焼触媒システム。

2. 複数の燃焼触媒を直列に配した燃焼触媒システムであって、前段および中段にPd、Ptの少なくとも一方を添加した置換型層状アルミネート燃焼触媒を配置し、後段に置換型層状アルミネート燃焼触媒を配置したことを特徴とする燃焼触媒システム。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ハニカム状やタブレット状等に形成

された燃焼触媒で構成される燃焼触媒システム、特に触媒燃焼の反応等に際して好適に使用される燃焼触媒システムに関するものである。

〔従来の技術〕

燃焼触媒、特に触媒燃焼を行うための触媒は、自動車排ガス中の一酸化炭素や炭化水素類の燃焼除去、工場排ガスの除外、無縁燃焼等、様々な用途に用いられている。

ところで、従来用いられている燃焼触媒は、コージェライト系担体やアルミナ担体にPd等の貴金属元素を担持させた低温用触媒がほとんどであるが、このような触媒は耐熱性および強度が不十分であり、高温下で使用すると焼結して比表面積(単位重量当たりの表面積)が著しく低下し、またPdやPt等の主要成分が揮散することにより、本来の機能を果たすることができなくなる。

従って従来は、触媒の使用温度を約800°C～1000°Cの範囲内に制御することで触媒の劣化を防ぐ操作が行われており、これが使用温度の拡大の大きな妨げとなっている。換言すれば、燃焼触

媒を用いた燃焼の温度領域を拡大するためには、耐熱性に優れた触媒の開発が急務とされている。

さらに近年は、ガスタービンやボイラーにおいても、NO_x低減方法として触媒燃焼を行うことが要望されており、この要望に答え得る触媒として、例えば1200°Cを超える高温でも高い燃焼活性を維持することができる高耐熱性触媒の開発が強く望まれている。

そこで、特開平1-210031号公報には、耐熱性を改良し、高温でも使用可能とした耐熱性触媒が開示されている。この触媒は、高温時における担持成分の焼結を防ぐために触媒活性成分と触媒単体成分とが特別な規制で混合された層状アルミネート構造を有しており、その組成式は次のようになっている。



ここで、A:Ca, Ba, Srのうちの1種

C:希土類元素中の1種

B:Mn, Co, Fe, Ni, Cu, Crの中の1種

ト触媒を配置しただけであると、十分な低温着火性が得られず、使用上大きな制約を受ける。逆に、従来のようなコーゼライト系担体にPtやPdを担持させた触媒を適用した場合には、低温着火性は良好となるものの、高温部に至っては熱で触媒が損傷を受け、シンタリングもしくは揮散するため、長期に亘る使用は事実上困難である。

本発明は、このような事情に鑑み、高温時の活性および低温着火性の双方に優れた燃焼触媒システムを提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明は、複数の燃焼触媒を直列に配した燃焼触媒システムであって、前段にPd、Ptの少なくとも一方を活性成分とする燃焼触媒を配置し、中段にPd、Ptの少なくとも一方を添加した置換型層状アルミネート燃焼触媒を配置し、後段に置換型層状アルミネート燃焼触媒を配置したものである。

なお、上記置換型層状アルミネートの具体的な組成式は次の通りである。

$$Z < 0.4$$

$$0.1 \leq X \leq 4$$

$$X \leq Y \leq 2X$$

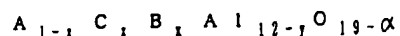
$$\alpha = 1 - \{1 - 2(1 - Y) + 12 - 3Y\} / 2$$

である。

このような触媒によれば、約1000~1300°Cの高温下でも高い活性能力を維持することができる。
(発明が解決しようとする課題)

上記公報に記載される触媒は、約1200°Cの焼成温度で目的の結晶構造(マグネツプラムバイト構造)に変化するものであり、このときの比表面積の減少量が従来の触媒と比べて小さいために、高温下での活性を維持することができるものである。すなわち、この触媒はいわば高温用の触媒であり、高温時には優れた性能を発揮するものであるが、その反面、低温時の活性は従来の低温用触媒よりも劣る欠点がある。

従って、温度領域が広い運転条件、特に、低温着火性が重要とされるガスタービン等に使用する場合には、単に上記耐熱性層状ヘキサアルミネー



ここで、A:Ca, Ba, Srのうちの1種

C:希土類元素中の1種

B:Mn, Co, Fe, Ni, Cu, Crの中の1種

$$Z < 0.4$$

$$0.1 \leq X \leq 4$$

$$X \leq Y \leq 2X$$

また本発明は、複数の燃焼触媒を直列に配した燃焼触媒システムであって、前段および中段にPd、Ptの少なくとも一方を添加した置換型層状アルミネート燃焼触媒を配置し、後段に置換型層状アルミネート燃焼触媒を配置したものである。

なお、前段および中段に配される置換型層状アルミネート燃焼触媒においてPdまたはPtを添加する手段は問わず、成形後に従来から知られている含浸法を用いて担持させるようにしてもよいし、触媒粉末をアルコキシド法で合成し作成する段階で加水分解させる時にPdまたはPtを塩化物等の形で入れておいても同様の効果が得られる。

〔作用〕

上記のような燃焼触媒システムでは、前段から後段に向かうに従って高温となる温度勾配が生じる。ここで、まず、低温状態にある前段では、PdやPtを活性成分とする燃焼触媒、あるいはPdやPtが添加された置換型層状アルミネート燃焼触媒が充填されているので、低温着火性が良好であり、この前段触媒出口のガス温度は十分に高くなる。

次いで、中段には、PdやPtが添加された層状アルミネート燃焼触媒、すなわち、低温着火性および耐熱性の双方に優れ、高い燃焼性能をもつ燃焼触媒が配置されているので、運転条件に応じて前段の活性に変化が生じた場合でも、その変化が中段で吸収され、上記変化に応じた安定な運転が実現される。

このような燃焼が実現されることにより、後段の燃焼温度は非常に高くなるが、この後段には高温活性および耐熱性に優れた置換型層状アルミネート燃焼触媒が配置されているので、この触媒の

作用により高い燃焼率が確保される。

ここで、上記中段触媒が省略された場合には、運転条件の変動に伴う前段の貴金属触媒の活性変動が、後段触媒の燃焼性能に直接影響を及ぼすことになり、最終的に得られる燃焼率が不安定となり易いが、上記のような中段触媒を配置することにより、この中段触媒が上記前段の活性変化を吸収するために後段入口部での燃焼状態が安定に保たれるので、この後段の層状アルミネート燃焼触媒の機能が十二分に発揮されることとなる。

なお、後段に配置した層状アルミネート燃焼触媒については、これにPdやPtを添加しても何ら利点は生じない。これらの貴金属触媒は低温着火性を向上させるためのものであり、また高温使用時には担体から溶け出し、揮発してなくなってしまうためである。

〔実施例〕

第1図は、本発明システムをガスタービン用燃焼器に適用した場合を想定して構成した試験装置を示したものである。図において、ガス管10内

には、ハニカム成形された4つのハニカム触媒体C1～C4が入口側（低温側）から順に適當な間隔をおいて充填されており、各ハニカム触媒体C1～C4の入口側部分と出口側部分および最終出口部分には、燃焼温度検出用の熱電対T0～T4、T1が配置されている。

このような装置において、下記の諸条件で燃焼試験を行った。なお、各試験におけるハニカム触媒体には、外径50mm、厚み25mm、セル数300のものをを用いている。

試験条件1（本発明システム）

入口ガス温度：450～500°C（500°Cが中心）

燃料濃度：1.5～2.6%

線速度（流速）：3.4 Nm / s

1段目触媒：Pdを活性成分とする
コーゼライト系触媒

210セル

2段目触媒：0.2% Pdを添加した

$\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-\alpha}$

（Mn置換型層状アルミネートハニカム触媒）

3段目触媒： $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-\alpha}$

4段目触媒： $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-\alpha}$

なお、2段目触媒には、含浸法により製造したものをを用いている。

この試験結果を第2図に示す。このグラフに示すように、後段に向かうにつれて順調に燃焼温度が上昇しており、出口における燃焼効率100%であった。

試験条件2（本発明システム）

入口ガス温度：450°C（固定）

燃料濃度：1.9～2.6%

線速度（流速）：3.4 Nm / s

1段目触媒：Pdを活性成分とする

コーゼライト系触媒（市販品）

2段目触媒：Pdを添加した

$\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-\alpha}$

3 段目触媒 : $\text{Sr } 0.8 \text{ La } 0.2 \text{ Mn Al } 11 \text{ O } 19-\alpha$

4 段目触媒 : $\text{Sr } 0.8 \text{ La } 0.2 \text{ Mn Al } 11 \text{ O } 19-\alpha$

この試験結果を第 3 図および第 4 図に示す。第 3 図は燃料濃度と最終燃焼率との関係を示し、第 4 図は装置内の温度分布を示したものである。

第 3 図に示されるように、燃料濃度、すなわち燃焼濃度を变化させると、最終燃焼率も変動するが、燃料濃度 2.5% 以上で 100% の燃焼効率が達成されている。

試験条件 3 (比較例)

入口ガス温度 : 500 ~ 600° C

燃焼濃度 : 2 ~ 1.1%

線速度 (流速) : 1.4 Nm / s

1 段目触媒 : $\text{Sr } 0.8 \text{ La } 0.2 \text{ Mn Al } 11 \text{ O } 19-\alpha$

2 段目触媒 : $\text{Sr } 0.8 \text{ La } 0.2 \text{ Mn Al } 11 \text{ O } 19-\alpha$

3 段目触媒 : $\text{Sr } 0.8 \text{ La } 0.2 \text{ Mn Al } 11 \text{ O } 19-\alpha$

4 段目触媒 : $\text{Sr } 0.8 \text{ La } 0.2 \text{ Mn Al } 11 \text{ O } 19-\alpha$

や Pt を担持したコーゼライト系触媒と同様に低温着火性に優れているので、これを前段に配置することによって上記試験条件 1, 2 の場合と同様に良好な結果が得られることは明らかである。

(c) 本発明において、各段の段数およびシステム全体の段数は問わず、例えば全段数を上記試験装置と同様に 4 段とした場合には、次のような 3 つの組合わせが考えられる。

組合わせ (1) 前段 → 1, 2 段目

中段 → 3 段目

後段 → 4 段目

組合わせ (2) 前段 → 1 段目

中段 → 2, 3 段目

後段 → 4 段目

組合わせ (3) 前段 → 1 段目

中段 → 2 段目

後段 → 3, 4 段目

(d) 上記試験では、ガスタービン用の燃焼器を想定してハニカム成型体に成型された触媒体を用いたが、本発明では各燃焼触媒の具体的な構造を

このシステムは、全触媒を置換型層状アルミネート燃焼触媒 (Pd, Pt なし) で構成したものであり、その結果としては、燃焼率が約 52 ~ 84%、温度分布が第 5 図に示されるようになった。この結果から明らかなように、Pd も Pt も含まない置換型層状アルミネート触媒のみでシステムを構成した場合には、入口温度が高いにも拘らず燃焼率は低い値にとどまる。これは、前段および中段での低温着火性が低いことに起因すると考えられる。

なお、本発明は上記のような試験例に限定されるものでなく、例えば次のような態様をとることも可能である。

(a) 試験結果は示していないが、上記 Pd の代わりに同じ触媒として作用する貴金属元素である Pt を添加した層状アルミネート燃焼触媒を中段に用いても、上記と同様の効果を得ることは明らかである。

(b) 試験結果は示していないが、Pd や Pt を担持した層状アルミネート燃焼触媒も従来の Pd

問わず、タブレット状体、球体、リング状体、押し成型体等、用途に応じて適宜設定すればよい。

〔発明の効果〕

以上のように本発明は、燃焼温度の低い前段に低温着火性に優れた燃焼触媒を配置し、この前段での活性変化を中段で吸収して燃焼を安定化させ、燃焼温度が高温となる後段に高温活性および耐熱性に優れた層状アルミネート燃焼触媒を配置したものであり、各触媒の特性を有効に活かす配置を行っているので、運転条件が広範囲に及び場合でも、高い燃焼率および燃焼安定性を得ることができる効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明システムを想定して構成された燃焼試験装置の全体図、第 2 図は第 1 の試験条件下で行われた燃焼試験における装置の温度分布を示すグラフ、第 3 図は第 2 の試験条件下で行われた燃焼試験における燃焼濃度と燃焼率との関係を示すグラフ、第 4 図は同燃焼試験における装置の温度分布を示すグラフ、第 5 図は第 3 の試験条件

下で行われた燃焼試験における装置の温度分布を示すグラフである。

C 1 ~ C 4 …ハニカム触媒体。

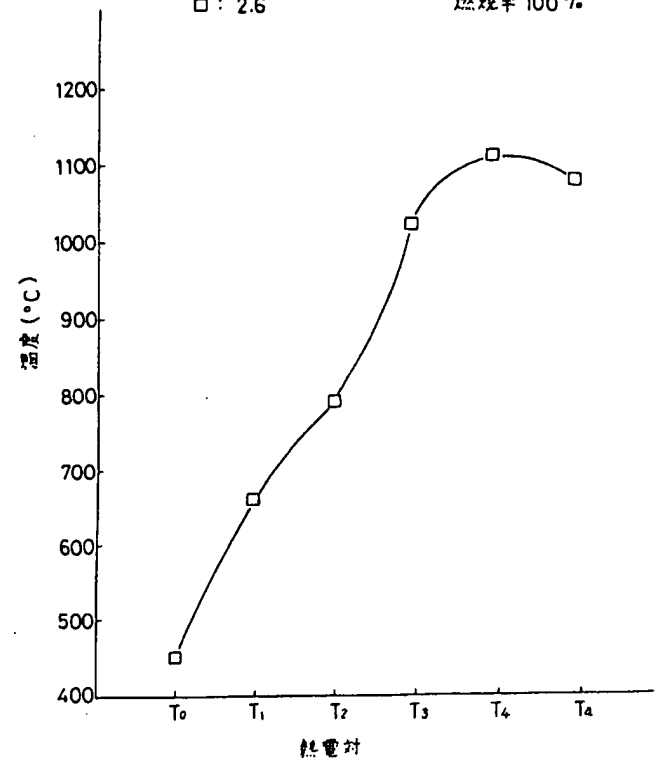
| | |
|-------|---------------|
| 特許出願人 | 大阪瓦斯 株式会社 |
| 同 | 東洋シーシーアイ 株式会社 |
| 同 | 株式会社 神戸製鋼所 |
| 代理人 | 弁理士 小谷 悦司 |
| 同 | 弁理士 長田 正 |
| 同 | 弁理士 伊藤 孝夫 |

第 2 図

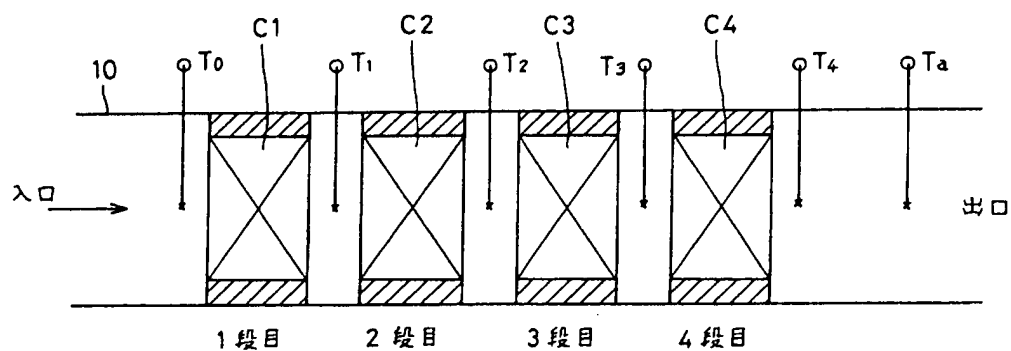
燃料温度FC(%)

□ : 2.6

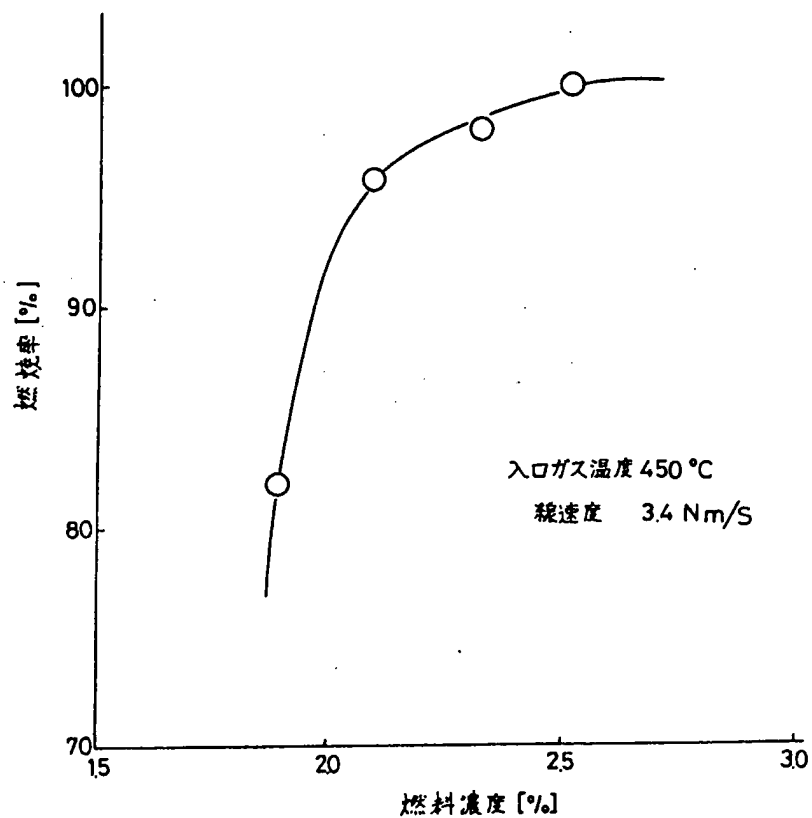
燃焼率 100 %



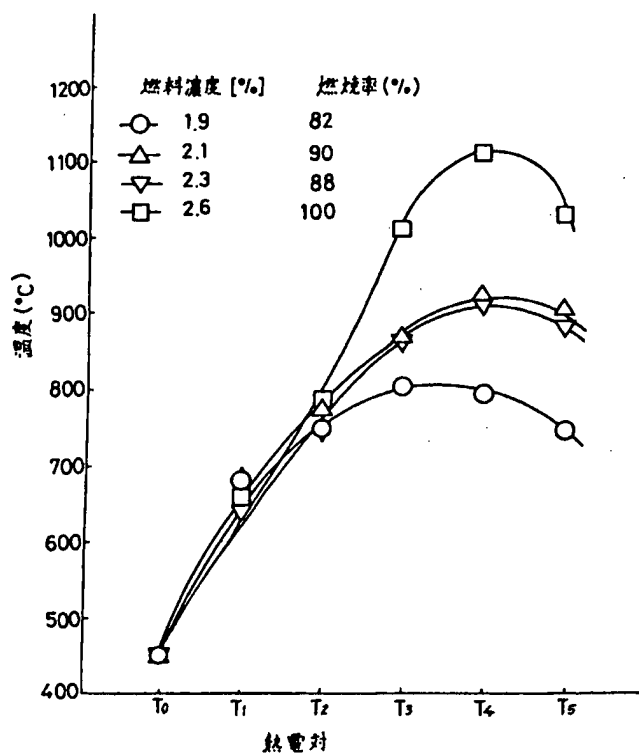
第 1 図



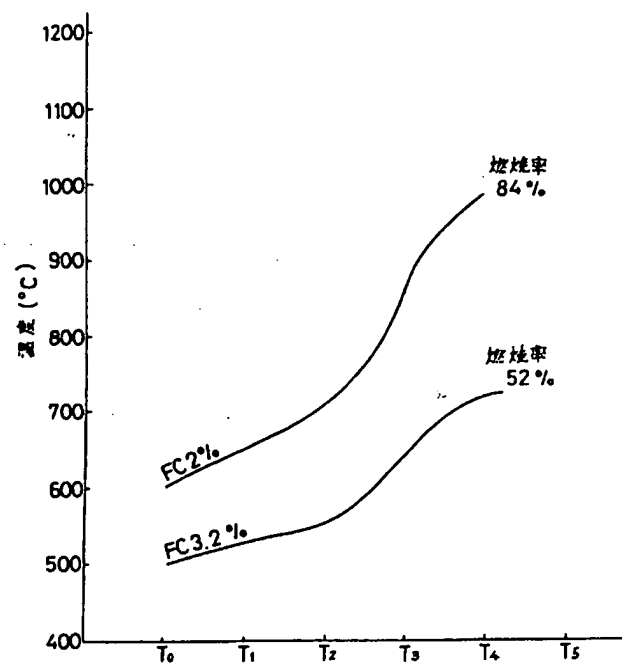
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵

B 01 J 23/64
35/02
F 23 J 15/00

識別記号

1 0 4 M
P
Z

庁内整理番号

8017-4G
2104-4G
6850-3K

⑦発 明 者 松 久 敏 雄 山口県下関市彦島迫町 7 丁目 2 番 10 号 東洋シーシーアイ
株式会社下関工場内